

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年5月17日 (17.05.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/34862 A1

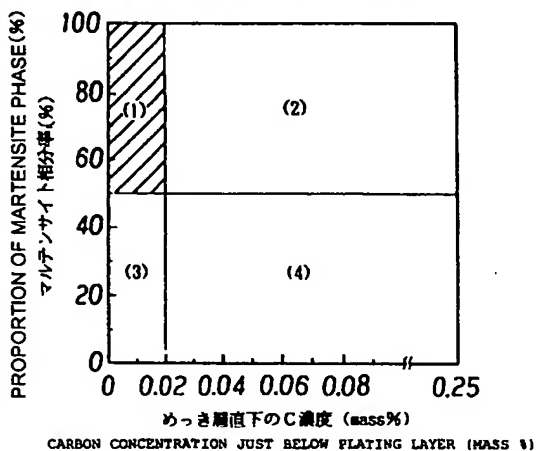
- (51) 国際特許分類: C22C 38/00, 38/06, C21D 9/46 [JP/JP]; 〒651-0075 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号 Hyogo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/07836
- (22) 国際出願日: 2000年11月8日 (08.11.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平11/316439 1999年11月8日 (08.11.1999) JP
特願平2000-214713
2000年7月14日 (14.07.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 川崎製鉄株式会社 (KAWASAKI STEEL CORPORATION)
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木善継 (SUZUKI, Yoshitsugu) [JP/JP]. 加藤千昭 (KATO, Chiaki) [JP/JP]; 〒712-8074 岡山県倉敷市水島川崎通1丁目 川崎製鉄株式会社 技術研究所内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 弁理士 小林英一 (KOBAYASHI, Eiichi); 〒273-0005 千葉県船橋市本町6丁目2番18号 田麻和ビル Chiba (JP).
- (81) 指定国 (国内): AU, CA, CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

[続葉有]

(54) Title: HOT DIP GALVANIZED STEEL PLATE EXCELLENT IN BALANCE OF STRENGTH AND DUCTILITY AND IN ADHESIVENESS BETWEEN STEEL AND PLATING LAYER

(54) 発明の名称: 強度-延性バランスとめっき密着性に優れた溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法

- (1): めっき密着性良好、強度-延性バランス良好 (適正範囲) A
(2): めっき密着性不良、強度-延性バランス良好 B
(3): めっき密着性良好、強度-延性バランス不良 C
(4): めっき密着性不良、強度-延性バランス不良 D



- A ...ADHESIVENESS BETWEEN STEEL AND PLATING LAYER GOOD
BALANCE OF STRENGTH AND DUCTILITY GOOD
(RANGE WITHIN THE SCOPE OF THE PRESENT INVENTION)
- B ...ADHESIVENESS BETWEEN STEEL AND PLATING LAYER POOR
BALANCE OF STRENGTH AND DUCTILITY GOOD
- C ...ADHESIVENESS BETWEEN STEEL AND PLATING LAYER GOOD
BALANCE OF STRENGTH AND DUCTILITY POOR
- D ...ADHESIVENESS BETWEEN STEEL AND PLATING LAYER POOR
BALANCE OF STRENGTH AND DUCTILITY POOR

(57) Abstract: A hot dip galvanized steel plate excellent both in the balance of strength and in adhesiveness between steel and a plating layer, characterized in that the base steel thereof has an average composition: C: 0.05 to 0.25 mass %, Si: 2.0 mass % or less, Mn: 1.0 to 2.5 mass % and Al: 0.005 to 0.10 mass %, provided that the surface part of the base steel just below the plating layer has a C concentration of 0.02 mass % or less, and the structure of the base steel comprises martensite phase in a proportion of 50 % or more in the sum of tempered martensite phase and fine martensite phase, the balance comprising ferrite phase and retained austenite.

[続葉有]

WO 01/34862 A1



添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

熔融亜鉛めっき鋼板の地鉄平均組成で、

C : 0.05~0.25mass%、

Si : 2.0mass%以下、

Mn : 1.0~2.5 mass% および

Al : 0.005~0.10mass%

を含有する組成になり、めっき層直下の地鉄表層部のC濃度が0.02mass%以下で、しかも地鉄組織が、焼戻しマルテンサイト相と微細マルテンサイト相を併せて50%以上の分率でマルテンサイト相を含み、残部はフェライト相および残留オーステナイト相からなる組織である、強度-延性バランスとめっき密着性の両者に優れた熔融亜鉛めっき鋼板、並びに、該熔融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

明 細 書

強度－延性バランスとめっき密着性に優れた溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法

技術分野

本発明は、複雑なプレス成形加工にも十分に耐え得る強度－延性バランスとめっき密着性に優れた溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法に関するものである。

なお、本発明における溶融亜鉛めっき鋼板とは、亜鉛めっき層中にFe等の合金元素を含有するものも含む。

背景技術

通常、熱延鋼板および冷延鋼板は、強度の上昇に伴って全伸びや曲げなどの延性が低下するため、複雑なプレス加工が困難になる。

また、一般に、鋼板の強度を増加させるために、Mn、Si等の元素を添加し、固溶強化と良好な複合組織化を図ることによって、強度－伸びバランスを改善することが有利であることが知られている。

しかしながら、Mn、Si等は酸化されやすい元素であるため、多量に添加すると、焼鈍時にSiやMn等の表面濃化物が鋼板表面に析出して溶融亜鉛との濡れ性が劣化し、地鉄との反応性が阻害される。

このため、めっき密着性が劣化して加工時にパウダリングやフレーキングなどと呼ばれるめっき剝離が発生する。

上記の問題を改善し、加工性などに優れた高強度溶融亜鉛めっき鋼板を製造する方法として、例えば特開平5-179356号公報や特開平5-51647号公報では、熱延巻取り時に焼入れ急冷し、溶融亜鉛めっきラインにおいて2相域で焼鈍した後、

めっきを施す方法が提案されている。

しかしながら、実際には、Siが少しでも添加されていると、めっき密着性が劣化してめっき剥離が発生し易いという問題があった。

そのため、従来は、SiやMn含有量の多い鋼板を母材とした場合には、めっき密着性に優れた高強度溶融亜鉛めっき鋼板を製造することは、事実上不可能とされていた。

また、(1) 国際出願番号：PCT/JP99/04385、(2) 国際出願番号：PCT/JP97/00045および(3) 国際出願番号：PCT/JP00/00975の発明において、それぞれ、(1) Moを含有する高強度鋼板のめっき方法、(2) 鋼板の地鉄表層部に酸化物層を有するめっき鋼板および(3) 黒皮母板焼鈍による酸化物層を有するめっき鋼板が提案されている。

上記した(1)の発明によれば、高強度かつめっき密着性に優れためっき鋼板を得ることが可能であるが、母材のミクロ組織についての規制が不十分であるため、強度と同様に必要とされる所望の延性を得ることができず、また、内部酸化物層の規定がないため、本発明で必要な近年要求される強度－延性バランスとめっき密着性に対する厳しい要求に応えるには不十分である。

また、上記した(2)の発明は、鋼成分の選択によって高強度が得られ、めっき密着性に優れためっき鋼板であるが、上記(1)の発明と同様に母材の組織について規制していないため、強度と同様に必要とされる所望の延性を得ることができず、本発明において必要とする性能を満足するためには不十分である。

また、めっき品質の観点から、近年の高強度鋼板の使用量増加による使用部位の多様化によって、従来以上の厳しいめっき密着性が要求され、内部酸化物層の形成のみでは上記しためっき密着性に対する要求を満足することが困難になっている。

このため、本発明で開示するようにめっき層直下の地鉄成分まで制御しなければ

ば上記した厳しい要求を満足することは困難である。

また、上記した(3)の発明は、上記した(2)の発明と同様に、鋼成分の選択によって高強度が得られるめっき鋼板であるが、上記(1)の発明と同様に母材の組織については規制していないため、強度と同様に必要とされる所望の延性を満たすことができず、本発明において必要とする性能を満足するためには不十分である。

また、上記した(2)の発明と同様に、従来以上に厳しいめっき密着性に対する要求から、本発明で開示するようにめっき層直下の地鉄成分まで制御しなければ上記した厳しい要求を満足することは困難である。

発明の開示

本発明は、上記した従来技術の問題点を解決し、母材鋼板（：地鉄）中にSiやMnを多量に含有する場合であっても、めっき密着性および延性に優れた高強度溶融亜鉛めっき鋼板、すなわち強度－延性バランスとめっき密着性の両者に優れた溶融亜鉛めっき鋼板を提供することを目的とする。

また、本発明は、上記した優れた性能を有する溶融亜鉛めっき鋼板の有利な製造方法を提供することを目的とする。

すなわち、本発明の要旨構成は次の通りである。

1. 溶融亜鉛めっき鋼板の地鉄平均組成で、

C : 0.05～0.25mass%、

Si : 2.0mass%以下、

Mn : 1.0～2.5 mass% および

Al : 0.005～0.10mass%

を含有する組成になり、めっき層直下の地鉄表層部のC濃度が0.02mass%以下で、しかも地鉄組織が、焼戻しマルテンサイト相と微細マルテンサイト相を併せて50

%以上の分率でマルテンサイト相を含み、残部はフェライト相および残留オーステナイト相からなることを特徴とする、強度－延性バランスとめっき密着性に優れた溶融亜鉛めっき鋼板。

2. 上記1において、めっき層直下の地鉄表層部で、C濃度が0.02mass%以下の領域の結晶粒界および結晶粒内の少なくとも一方に、Si酸化物、Mn酸化物、Fe酸化物またはこれらの複合酸化物、あるいはこれらの酸化物のうちから選ばれた少なくとも1種を含む酸化物が存在し、しかも地鉄表層部における酸化物生成量が酸素量に換算して1～200mass-ppmであることを特徴とする、強度－延性バランスとめっき密着性に優れた溶融亜鉛めっき鋼板。

3. 上記1または2において、めっき層中のFe含有量が8～12mass%であることを特徴とする、強度－延性バランスとめっき密着性に優れた溶融亜鉛めっき鋼板。

4. 鋼板平均組成で、

C : 0.05～0.25mass%、

Si : 2.0mass%以下、

Mn : 1.0～2.5 mass% および

Al : 0.005～0.10mass%

を含有する組成になる熱延鋼板または冷延鋼板を、下記式を満足する雰囲気中で800～1000℃の温度に加熱した後、冷却し、酸洗減量がFe換算で0.05～5 g/m²となる条件で鋼板表面を酸洗し、次いで連続式溶融亜鉛めっきラインにおいて再度鋼板を700～850℃の温度に加熱した後、溶融亜鉛めっき処理を施すことを特徴とする、強度－延性バランスとめっき密着性に優れた溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

記

$$\log(H_2O/H_2) \geq 2.5 [C] - 3.5$$

ここで、 H_2O/H_2 : 雰囲気中の水分と水素ガスの分圧比、 $[C]$: 鋼中C量 (ma

ss%)を示す。

5. 上記4において、熔融亜鉛めっき処理後、450 ～550 ℃の温度で合金化処理を施すことを特徴とする、強度－延性バランスとめっき密着性に優れた熔融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

図面の簡単な説明

図1は、めっき層直下のC濃度およびマルテンサイト相分率が強度－延性バランスおよびめっき密着性に及ぼす影響を示した図面である。

図2は、めっき層直下のC濃度および地鉄表層部における酸化物生成量（酸素量換算値）がめっき密着性に及ぼす影響を示した図面である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の基になった実験について説明する。

C : 0.15mass%, Si : 1.0mass%, Mn : 1.5mass%, P : 0.01mass%, S : 0.003mass%, Al : 0.04mass%, N : 0.002mass%およびO : 0.002mass%を含有する組成になる、厚さ30mmのシートバーを1200℃で加熱し、5パスで厚さ : 2.0mmの熱延鋼板とした後、500℃で巻き取った。

その後、酸洗によって黒皮状酸化物を除去した後、焼鈍炉で900℃、80秒間の焼鈍後、10～80℃/sの速度で300℃まで急冷し、次いで60℃－5%塩酸で10秒間酸洗して表面濃化物を除去した。

次に、酸洗後の鋼板を、縦型焼鈍めっき装置で750℃、20秒間の焼鈍後、10～80℃/sの速度で470℃まで急冷した後、浴中Al濃度0.15mass%、浴温465℃の熔融亜鉛めっき浴中にて1秒間のめっき処理を施した。

こうして得られた熔融亜鉛めっき鋼板の機械的性質、めっき密着性、めっき層直下の地鉄表層部のC濃度、めっき層直下の組織（地鉄表層部組織）および地鉄

組織（内部組織）について下記方法で調査した。

(1) 溶融亜鉛めっき鋼板の機械的性質：

強度（TS）が590MPa以上で、かつ、伸び（E1）が35%以上のものを良好とし、それ以外のものを不良とした。

(2) めっき密着性：

溶融亜鉛めっき鋼板に粘着テープを貼り、粘着テープを貼った側を圧縮側として90° 曲げ戻しの後、粘着テープを剥離し、この粘着テープに付着しためっき層量について、粘着テープ単位長さ（m）当たりの蛍光X線によるZnカウント数： κ を測定し、表1の基準に照らして、ランク1，2のものを良好、3以上のものを不良として評価した。

表 1

| 蛍光X線によるZnカウント数： κ | ランク |
|---------------------------|-------|
| $0 \leq \kappa < 500$ | 1（良好） |
| $500 \leq \kappa < 1000$ | 2（良好） |
| $1000 \leq \kappa < 2000$ | 3（不良） |
| $2000 \leq \kappa < 3000$ | 4（不良） |
| $3000 \leq \kappa$ | 5（不良） |

(3) めっき層直下の地鉄表層部のC濃度の定量方法：

インヒビターとしてトリエタノールアミンを2 mass%添加した8 mass%NaOH水溶液：100（体積）に対して35mass% H_2O_2 水溶液：4（体積）を加えた混合液を用いて、めっき層（Fe-Zn 合金層、Fe-Al 合金層の両者をも含む）のみを溶解除去した。

次に、地鉄表層部を60℃- 5 mass% HCl 水溶液を用いて、酸洗前後の鋼板重量を指標とした地鉄表層部における減肉量を見積もる重量法に基づき5 μm 溶解し

た。

次に、得られた溶解液を蒸発乾固し、得られた乾固物のC量をJIS 規格法 (G 1211) による燃焼-赤外線吸収法を用いて定量し、該定量結果に基づきめっき層直下の地鉄表層部のC濃度を求めた。

(4) 地鉄組織、マルテンサイト相の分率：

樹脂に埋め込んだ鋼板断面を、粒界腐食液である下記ナイトール液でエッチングした。

次に、電子顕微鏡によって倍率：1000倍でフェライト相を観察した。

〔ナイトール液：〕

69mass% HNO_3 水溶液：3 vol%、エタノール：97 vol%

マルテンサイト相については、上記したナイトール液によるエッチング後、再研磨し、腐食層を削り取り、下記のマルテンサイトエッチング液を用いてエッチングした後、電子顕微鏡によって倍率：1000倍で観察後、画像解析によって100mm四方の正方形領域内に存在するマルテンサイト相の占有面積率を求め、マルテンサイト相の体積率とした。

〔マルテンサイトエッチング液：〕

1 mass% ピロ亜硫酸ナトリウムのピクラール溶液（：4 g ピクリン酸/100cc エタノール）

なお、マルテンサイト相、フェライト相、オーステナイト相の観察領域は、表層50 μm 以外の板厚方向の平均的な位置に定めた。但し、中心偏析などの外乱部は避けるようにした。

残留オーステナイト量は鋼板より採取した試片を板厚方向の中心面まで研磨し、板厚中心面での回折X線強度測定により求めた。入射X線はMoK α 線を使用し、試片中の残留オーステナイト相の {111} , {200} , {220} , {311} 各面の回折X線強度比を求め、これらの平均値を残留オーステナイトの体積率とした。

得られた結果を整理して図1に示す。

図1に示すように、めっき層直下の地鉄表層部のC濃度が0.02mass%以下で、しかも地鉄組織中のマルテンサイト相の分率が50%以上の場合に、強度－延性バランスに優れ、かつめっき密着性も良好な溶融亜鉛めっき鋼板を得ることができた。

なお、マルテンサイト相以外の地鉄組織は、フェライト相および残留オーステナイト相で構成される第2相からなっていた。

これに対し、上記の範囲を外れた場合には、強度－延性バランスかめっき密着性の少なくともいずれかについて良好な結果が得られなかった。

上記した知見に基づき、本発明では、めっき層直下の地鉄表層部のC濃度を0.02mass%以下に制限すると共に、地鉄組織について、マルテンサイト相を50%以上の分率で含み、残部はフェライト相および残留オーステナイト相で構成される第2相からなる組織に限定した。

次に、本発明において母材鋼板（地鉄）の成分組成範囲を前記の範囲に限定した理由について説明する。

C : 0.05～0.25mass%

Cは、必要な強度を得るために、また最終組織を高加工性が得られる焼戻しマルテンサイトと微細マルテンサイトの複合組織とするために不可欠な元素であり、鋼中C含有量は0.05mass%以上に限定する必要がある。

しかしながら、鋼中C含有量が0.25mass%を超える場合、溶接性が悪化するだけでなく、連続式溶融亜鉛めっきライン（以下、CGLとも記す）における焼鈍後の冷却時の焼入れ性が悪化し、所望の複合組織を得ることが難しくなる。

すなわち、本発明では、CGL焼鈍後の冷却時に焼入れすることによって所望の複合組織を得ることが必須である。

しかしながら、後述するように、めっき浴侵入板温は450～500℃であるため、

冷却温度制御領域の上限である 600℃になるまでに所望の複合組織を形成させなければならず、良好な焼入れ性を確保し、所望の複合組織を形成させることが不可欠の条件である。

したがって、上記の観点から、鋼中C含有量を0.05～0.25mass%の範囲に限定した。

Si : 2.0mass%以下

Siは、固溶強化と良好な複合組織化を助長して、強度－伸びバランスを有利に改善する作用があり、加工性の改善に有用な元素である。

しかしながら、鋼中Si含有量が 2.0mass%を超える場合、めっき密着性が劣化するため、鋼中Si含有量の上限を 2.0mass%とした。

また、強度－伸性バランスの面から、鋼中Si含有量の下限は0.1 mass%とすることが好ましい。

すなわち、本発明においては、鋼中Si含有量が 0.1～ 2.0mass%であることがより好ましい。

Mn : 1.0～2.5 mass%

Mnは、Cと同様、必要な強度と所望の複合組織を得る上で有用なだけでなく、CGL焼鈍後における良好な焼入れ性を確保するためにも重要な元素である。

しかしながら、鋼中Mn含有量が 1.0mass%未満の場合、その添加効果は乏しく、逆に、鋼中Mn含有量が 2.5mass%を超える場合、溶接性が劣化する。

したがって、鋼中Mn含有量を 1.0～2.5 mass%の範囲に限定した。

Al : 0.005～0.10mass%

Alは、脱酸作用によって鋼の清浄度を高める有用元素であるが、鋼中Al含有量が 0.005mass%未満の場合、その添加効果は乏しく、逆に、0.10mass%を超えて添加しても、その効果が飽和し、かえって伸び特性の劣化を招く。

したがって、鋼中Al含有量を 0.005～0.10mass%の範囲に限定した。

本発明では、基本的に上記したC, Si, MnおよびAl量が所定の範囲を満足していれば所望の効果をを得ることができる。

本発明では、さらに、材質特性の一層の改善のために、必要に応じて以下に述べる元素を適宜添加することができる。

Nb : 0.005~0.10mass%およびTi : 0.01~0.20mass%から選ばれる少なくとも1種

NbおよびTiは、いずれも析出強化元素であり、適量で使用すれば溶接性を劣化させることなく、強度の改善を図ることができる。

しかしながら、Nb, Tiとも添加量が上記の下限に満たないと、その添加効果は乏しい。

一方、Nb, Tiとも上記の上限を超えて添加しても、その効果が飽和する。

したがって、NbおよびTiから選ばれる少なくとも1種を、上記の範囲で含有させることが好ましい。

Cr, NiおよびMoから選ばれる1種または2種以上 : 合計量で0.10~1.0 mass%

Cr, NiおよびMoは、いずれも焼入れ性を向上させる元素であり、適量を使用すると連続焼鈍ライン（以下、CALとも記す）における焼鈍、冷却時点でのマルテンサイト比率の増大とマルテンサイトのラス構造を微細化する作用を有する。

このため、Cr, NiおよびMoのうちの1種または2種以上を添加すると、次工程のCGL焼鈍時における2相域再加熱-冷却処理時の焼入れ性を良好にし、冷却後の最終的な複合組織を良好なものにして、各種の成形加工性を向上させることができる。

このような効果を得るためには、Cr, NiおよびMoのうちの1種または2種以上を、合計量で少なくとも0.10mass%添加するのが望ましい。

しかしながら、いずれも高価な元素であるため、製造コストの観点から、上限はCr, NiおよびMoの合計量で1.0mass%とするのが望ましい。

その他、不純物成分については次の通りである。

P、Sは、いずれも偏析の助長、非金属介在物の増加などを生じ、各種加工性に対して悪影響を及ぼすため、極力低減することが望ましい。

しかしながら、Pについては0.015mass%以下、またSについては0.010mass%以下の範囲で許容できる。

但し、製造コストの観点からP含有量の好適下限値は0.001mass%、S含有量の好適下限値は0.0005mass%である。

次に、本発明の溶融亜鉛めっき鋼板の鋼（地鉄）組織および好適製造条件について説明する。

厚さ300mm程度の連続鋳造スラブを、1200℃程度に加熱して、熱間圧延によって厚さ2.3mm程度に仕上げた後、500℃程度の温度で巻き取って熱延鋼板とする。

なお前述した通り、焼入れ急冷処理を連続焼鈍ライン（CAL）で行うため、母材鋼板は熱延鋼板、冷延鋼板の種類を問わない。

したがって、最終用途に応じて板厚を調整するため、必要に応じて冷間圧延を行っても良い。次工程以降の製造条件に従えば、この段階での圧延による影響は特に認められないため、圧下率は特に限定する必要はない。

地鉄組織；

本発明に従い、地鉄組織を焼戻しマルテンサイト相と微細マルテンサイト相を主体とすることによって良好な機械的特性が得られる。

その理由は以下の通りである。

すなわち、軟質相である焼戻しマルテンサイト相は加工初期段階で変形を受け持つ。

一方、硬質相である微細マルテンサイト相は、はるかに変形能が大きいため、軟質相の加工硬化が微細マルテンサイトの強度と同程度になったとき、硬質相も変形を受け持つようになる。

このため、それ以降の段階で軟質相と硬質相が一体となって変形が進み、しかも硬質相がボイド核として作用することがないため、破断変形時期が遅延し、この結果、高加工性が得られる。

この効果は、地鉄組織中の両マルテンサイト相の分率が大なほど良好である。

このため、本発明においては、地鉄組織中の両マルテンサイト相の分率を、合計で50%以上と規定した。

なお、上記した微細マルテンサイト相とは、粒径が $5\mu\text{m}$ 以下のマルテンサイト相を示す。

また、上記した両マルテンサイト相の合計分率は、前記したように、樹脂に埋め込んだ鋼板断面をエッチングし、エッチング面の電子顕微鏡観察および画像解析によるマルテンサイト相の占有面積率の測定によって求めることができる。

このような組織を得る方法としては、CALで800～1000℃で焼鈍後、冷却速度を速くして冷却速度を $40^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上、冷却後の温度を 300°C 以下にする等の方法がある。

また、残部組織を、フェライト相および残留オーステナイト相からなることとしたのは、フェライト相と残留オーステナイト相を含む複合組織は、降伏比を下げるなど、他の機械的特性の改善に寄与するからである。このような特徴は、ベイナイト、パーライト等を含む複合組織では得られない。

したがって、マルテンサイト相以外の第2相はフェライト相と残留オーステナイト相からなるものとした。

また、これらの組織は、CAL焼鈍後に再度該鋼板をCGLにおいて $700\sim 850^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $725\sim 840^{\circ}\text{C}$ の温度範囲内で再加熱し、冷却速度を $2^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上、冷却後の温度を 600°C 以下にすることにより、元々組織がマルテンサイトであった部分のラス部において微細なオーステナイト相が生成されることによって形成される。

めっき層直下の地鉄表層部のC濃度；

上記しためっき層直下の地鉄表層部とは、めっき層剥離後の地鉄表面から深さ方向に少なくとも $5\mu\text{m}$ 以内（地鉄表面から深さ方向 $5\mu\text{m}$ 以内）の領域であり、めっき時およびその後必要に応じて行う加熱合金化時の合金化反応に関与すると考えられる領域を指す。

上記しためっき層直下の地鉄表層部のC濃度が $0.02\text{mass}\%$ を超える場合、固溶できないCがセメンタイト（ Fe_3C ）等の析出物となり、該析出物がめっき時およびその後必要に応じて行う加熱合金化時に地鉄とZnとの反応を妨げるため、めっき密着性が阻害される。

これに対して、めっき層直下の地鉄表層部のC濃度が $0.02\text{mass}\%$ 以下の場合、上記した析出物が生成しないため、地鉄の平均C含有量が $0.05\text{mass}\%$ 以上の高C含有鋼板であっても、めっき密着性が改善され良好になるものと考えられる。

上記したような地鉄表層部のみC濃度を低減する方法は、特に限定しないが、一例を挙げると、鋼板を高い露点雰囲気中で焼鈍することによって表層部を脱炭する方法が挙げられる。

なお、めっき層直下の鋼中C濃度（地鉄表層部のC濃度）の測定は、下記①～③の内のいずれかの方法などによって行うことができる。

①：下記に示すインヒビター含有アルカリ溶液で、めっき層（Fe-Zn合金層、Fe-Al合金層の両者を含む）のみを溶解除去した後、地鉄表裏面を $60^\circ\text{C} - 5\text{mass}\% \text{HCl}$ 水溶液を用いて、酸洗前後の重量を指標にして減厚量を見積もる重量法に基づき $5\mu\text{m}$ 溶解する。

次に、溶解液を蒸発乾固し、得られた乾固物について、JIS規格G 1211の燃焼－赤外線吸収法を用いてC量を定量する。

〔インヒビター含有アルカリ溶液：〕

2 mass% トリエタノールアミン含有 8 mass% NaOH水溶液：100(体積) に対して

35mass% H_2O_2 水溶液：4（体積）を加えた溶解液

②：地鉄表層断面を電子プローブX線マイクロアナライザ（E P M A）等の分析装置で定量する。

③：地鉄表層部のみを電気化学的に溶解して溶解液中のC濃度を定量する。

なお、後記する本発明の実施例においては、上記①の方法を採用した。

また、セメントイト析出の有無については、鋼板断面をエッチングした後、光学顕微鏡や電子顕微鏡等で観察することによって容易に判別することができる。

さらに、上記した地鉄表層部のC濃度が0.02mass%以下の領域において、鋼中元素であるSi, Mn, Feを含有する酸化物、すなわちSi酸化物, Mn酸化物, Fe酸化物またはこれらの複合酸化物、あるいはこれらの酸化物のうちから選ばれた少なくとも1種を含む酸化物が、結晶粒界および結晶粒内の少なくとも一方に存在すると、めっき皮膜の曲げ加工時にめっき層／地鉄界面に微細なクラックが導入されることによって応力が緩和される。

この結果、めっき密着性がより顕著に改善される効果が得られる。

これに対して、めっき層直下の地鉄表層部のC濃度が0.02mass%を超え、セメントイト（ Fe_3C ）等の析出物が存在する場合は、めっき密着性の改善効果は小さい。

この理由は、セメントイトがクラック導入を妨げるためと考えられる。

したがって、良好なめっき密着性改善効果を得るためには、めっき層直下の地鉄表層部のC濃度が0.02mass%以下の領域において、鋼中元素であるSi, Mn, Feを含有する上記の各種酸化物を結晶粒界および結晶粒内の少なくとも一方に存在させることが望ましい。

本発明において、地鉄表層部における酸化物生成の有無は、鋼板断面をピクルール溶液（：4 g ピクリン酸／100cc エタノール）でエッチングし、エッチング面を走査電子顕微鏡（S E M）で観察することによって調べることができ、この

場合、粒界か粒内の少なくとも一方に酸化物層が $0.1\mu\text{m}$ 以上生成していれば酸化物層が生成していると考えて良い。

酸化物の種類は、抽出物を誘導結合プラズマ発光分析法（ICP発光分析法：Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry）で分析することによって同定できる。

上記した地鉄表層部における酸化物の生成量は、酸素量に換算して $1\sim 200\text{mass-ppm}$ 程度とするのが好適である。

この理由は、酸化物の生成量が酸素量に換算して 1mass-ppm 未満の場合、酸化物の生成量が過少であるため、十分なめっき密着性の改善効果が得られず、逆に、酸化物の生成量が酸素量に換算して 200mass-ppm を超える場合、酸化物の生成量が過剰であるため、かえってめっき密着性の劣化を招くからである。

ここで、地鉄表層部における酸化物生成量の酸素量換算値は、インヒビターを添加したアルカリ性水溶液でめっき層を剝離、除去した後の鋼板の酸素量、および、めっき層を剝離、除去した後の鋼板表裏面を機械的方法で $100\mu\text{m}$ 程度研磨して得られた鋼板の酸素量のそれぞれを不活性ガス融解赤外線吸収法で測定し、前者の酸素量と後者の酸素量との差から求められる。

加熱処理（焼鈍）；

熱延鋼板や冷延鋼板の加熱温度は $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$ とする必要がある。

その理由は、加熱温度が 800°C 未満の場合、脱炭反応が不十分なため、良好なめっき密着性が得られず、逆に、 1000°C を超える場合、炉体の損傷が著しいからである。

また、加熱処理（焼鈍）時の雰囲気中の水素濃度は $1\sim 100\text{vol}\%$ とするのが好ましい。

これは、 $1\text{vol}\%$ 未満の場合、鋼板表面の鉄が酸化され、めっき性を損なう可能性が高いからである。

また、鋼板は、次式の関係为满足する雰囲気条件下で加熱する必要がある。

$$\log(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) \geq 2.5 [\text{C}] - 3.5$$

ここで、 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ：雰囲気中の水分と水素ガスの分圧比、 $[\text{C}]$ ：鋼中C量（mass%）を示す。

すなわち、良好なめっき密着性を得るためには表層部を脱炭する必要があるが、C量が増えるとCによってO（酸素）の消費量が増え、十分な脱炭を図るためには、焼鈍炉雰囲気中の（ $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ）比を高める必要がある。

また、脱炭時に発生するCOが同時に内部酸化反応を促進するため、結晶粒界および結晶粒内で酸化物の生成が促進される。

したがって、上記した式の範囲で加熱することが重要である。

上記した加熱処理による焼鈍後、冷却し、その後、酸洗減量がFe換算で0.05～5 g/m²となる条件で鋼板表面を酸洗して酸化物を除去する。

その理由は、酸洗減量がFe換算で0.05g/m²未満の場合、酸洗が不十分で過剰な酸化物が残存して、めっき密着性の劣化を招き、逆に、酸洗減量がFe換算で5 g/m²を超える場合、鋼板表面が荒れて、熔融亜鉛めっき後の鋼板の外観が損なわれるだけでなく、甚だしい場合には内部酸化層や脱炭層も除去されてしまうからである。

このため、必要に応じて酸洗時の酸濃度、酸洗液の液温などを調整して、酸洗減量をFe換算で0.05～5 g/m²の範囲に調整する。

なお、上記した酸洗減量のFe換算値は、酸洗前後の鋼板重量から求めることができる。

酸洗に用いる酸としては、塩酸が特に好ましいが、その他、硫酸や硝酸、リン酸等を使用しても良く、またこれらの酸と塩酸とを併用しても何ら差し支えなく、酸の種類は特に制限を受けるものではない。

熔融亜鉛めっき条件；

上記のようにして調製した鋼板を、熔融亜鉛めっきラインでめっき処理することによって、強度－延性バランスとめっき密着性に優れた熔融亜鉛めっき鋼板を得ることができる。

すなわち、連続式熔融亜鉛めっきライン（CGL）において、再度、鋼板を還元性雰囲気下、700～850℃の温度に加熱した後、熔融亜鉛めっき処理を施す。

加熱温度が700℃未満の場合、酸洗で鋼板表面に生成した酸化物の還元が不十分となり、めっき密着性が劣化し、逆に、加熱温度が850℃を超える場合、再度Siの表面濃化が起こるため、めっき密着性の劣化が避けられない。

また、熔融亜鉛めっき浴としては、Alを0.08～0.2 mass%含有する熔融亜鉛めっき浴が好適であり、浴温は450～500℃が好ましい。

さらに、浴中に侵入するときの鋼板温度は450～500℃が好ましい。

また、熔融亜鉛めっき鋼板のめっき付着量は、鋼板片面当たり、すなわち、めっき付着単位面積当たり20～120g/m²であることが好ましい。

これは、上記めっき付着量が20g/m²未満の場合は、耐食性が低下し、逆にめっき付着量が120g/m²を超える場合、耐食性向上効果が実用上飽和し、経済的でないためである。

こうして得られた熔融亜鉛めっき鋼板は、必要に応じて加熱合金化処理を施すことが可能である。

加熱合金化は特に溶接性を向上させるために好ましく、使用目的に応じて加熱合金する場合としない場合に分かれる。

加熱合金化は450～550℃の温度範囲内、特に480～520℃の温度範囲内で行うことが望ましい。

その理由は、加熱合金化温度が450℃未満の場合、合金化がほとんど進行せず、逆に、550℃を超える場合、合金化が過度に進行してめっき密着性が劣化し、またパーライト生成が生じ、所望の組織が得られなくなるためである。

また、合金化後のめっき層中のFe拡散量、すなわちめっき層中のFe含有量は、8～12mass%の範囲に規制することが望ましい。

その理由は、Fe拡散量が8 mass%未満の場合、焼けムラが発生するだけでなく、合金化が不十分のため摺動性が劣化し、逆に、Fe拡散量が12mass%を超える場合、過合金によってめっき密着性が劣化するからである。

合金化後のめっき層中のFe拡散量、すなわちめっき層中のFe含有量は、より好ましくは9～10mass%である。

なお、加熱合金化の方法は、ガス加熱炉や誘導加熱炉等を用い、従来から知られている方法を用いれば良い。

〈実施例〉

以下、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明する。

表2に示す成分組成で厚さ：300mmの連続鑄造スラブを、1200℃に加熱した後、熱間圧延によって厚さ：2.3mmの熱延鋼板とした後、500℃で巻き取った。

次いで、酸洗によって黒皮状酸化物（スケール）を除去した後、実験No.1,3においては熱延鋼板のまま連続焼鈍ライン（CAL）に通板し加熱した後、冷却し、実験No.2,4～25においては圧下率：50%の冷間圧延を行った後、連続焼鈍ライン（CAL）に通板し加熱した後、冷却した。

表3-1に、CALにおける焼鈍温度、焼鈍雰囲気、焼鈍後の冷却条件を示す。

次いで、焼鈍後の鋼板を、塩酸水溶液を用い、酸洗減量を調整しながら酸洗した。

なお、酸洗減量の調整は、酸洗液のHCl濃度を3～10mass%、酸洗液の液温を50～80℃の範囲内で調整することによって行った。

表3-2に、上記した酸洗減量をFe換算値で示す。

なお、酸洗減量のFe換算値は、酸洗前後の鋼板重量から求めた。

次いで、酸洗後の鋼板を、連続式溶融亜鉛めっきライン（CGL）に通板し、

水素濃度が 5 vol % の還元性雰囲気下で加熱還元し、冷却した後、熔融亜鉛めっきを施した。

表 3-2 に、CGL における加熱温度、加熱還元後の冷却条件を示す。

また、下記および表 3-2 に、熔融亜鉛めっきの条件を示す。

なお、熔融亜鉛めっきのめっき付着量は、鋼板両面共、めっき付着単位面積当たり 40g/m^2 とした。

また、実験 No. 1, 2、実験 No. 4~25 においては、熔融亜鉛めっきを施した後、下記条件下で加熱合金化処理を施した。

(熔融亜鉛めっきの条件：)

熔融亜鉛めっき浴への侵入板温：460 ~ 470 °C

熔融亜鉛めっき浴浴温：460 °C

熔融亜鉛めっき浴 Al 濃度：0.13 mass%

通板速度：80~120m/min

(加熱合金化処理の条件：)

合金化温度（板温）：490 ~ 600 °C

合金化時間：20 s

次に、上記で得られた熔融亜鉛めっき鋼板または合金化熔融亜鉛めっき鋼板について、前記したように、下記方法で(1) めっき層直下の地鉄表層部の C 濃度、(2) 地鉄組織および地鉄組織中のマルテンサイト相の分率（焼戻しマルテンサイト相および微細マルテンサイト相の合計分率）および(3) 地鉄表層部における酸化物生成量（酸素量換算値）を測定、観察した。

(1) めっき層直下の地鉄表層部の C 濃度：

前記したインヒビター含有アルカリ溶液、60°C - 5 mass% HCl 水溶液および燃焼-赤外線吸収法による方法で定量した。

なお、地鉄表層部の溶解厚みは $5\text{ }\mu\text{m}$ とした。

(2) 地鉄組織および地鉄組織中のマルテンサイト相の分率：

前記した地鉄組織、マルテンサイト相の分率の観察、測定法で調査した。

(3) 地鉄表層部における酸化物生成量（酸素量換算値）：

下記に示すインヒビターを添加したアルカリ性水溶液でめっき層を剥離、除去した後の鋼板の酸素量、および、めっき層を剥離、除去した後の鋼板表面を機械的方法で 100 μ m 程度研磨して得られた鋼板の酸素量のそれぞれを、不活性ガス融解赤外線吸収法（JIS Z 2613）で測定し、前者の酸素量と後者の酸素量との差から求めた。

〔インヒビターを添加したアルカリ性水溶液：〕

2 mass% トリエタノールアミン含有 8 mass% NaOH 水溶液：100（体積）に対して
35 mass% H_2O_2 水溶液：4（体積）を加えた水溶液

なお、上記した酸化物生成量（酸素量換算値）における酸化物は、Si 酸化物、Mn 酸化物、Fe 酸化物またはこれらの複合酸化物を示し、酸化物生成量はこれらの合計量（酸素量換算値）を示す。

酸化物については、樹脂に埋め込んだ鋼板断面をピクラール溶液（：4 g ピクリン酸/100cc エタノール）でエッチングし、粒界・粒内の存在位置を確認した。

また、上記で得られた溶融亜鉛めっき鋼板または合金化溶融亜鉛めっき鋼板について、機械的特性およびめっき密着性を調査した。

なお、機械的特性は、T S \geq 590MPa で、かつ E l \geq 35% を満足するものを良好とし、それ以外のものを不良とした。

また、めっき密着性は、めっき鋼板を 90° 曲げ戻しの後、圧縮側のめっき層を粘着テープで剥離して、粘着テープ単位長さ（m）当たりの蛍光 X 線による Zn カウント数： κ を測定し、前記した表 1 の基準に照らして評価した。

表 4 に、上記で得られためっき鋼板の特性、機械的特性およびめっき密着性を示す。

また、図 2 に、めっき層直下の地鉄表層部の C 濃度および地鉄表層部における酸化物生成量（：酸素量換算値）がめっき密着性に及ぼす影響について示す。

表 4 から明らかなように、発明例の鋼板は、いずれも機械的特性およびめっき密着性について何ら問題がなかったのに対して、比較例では、機械的特性が良好であってもめっき密着性が劣るか、あるいはめっき密着性が良好であっても機械的特性が劣っていた。

また、図 2 に示す通り、めっき層直下の地鉄表層部の C 濃度が 0.02mass% を超える場合、めっき密着性が劣るのに対して、上記 C 濃度が 0.02mass% 以下でかつ地鉄表層部における酸化物生成量（酸素量換算値）が 1 ～ 200mass-ppm の場合、とりわけ良好なめっき密着性が得られる。

表 2

| 実験 No | 連続 casting スラブ成分組成 (mass%) | | | | | | |
|----------|----------------------------|-----|-----|------|-------|------|--------------------|
| | C | Si | Mn | P | S | Al | その他 |
| 1 | 0.15 | 0.5 | 1.5 | 0.01 | 0.003 | 0.03 | — |
| 2 | 0.08 | 1.0 | 1.5 | 0.01 | 0.003 | 0.03 | — |
| 3 | 0.10 | 1.5 | 1.5 | 0.01 | 0.003 | 0.03 | — |
| 4 | 0.15 | 2.0 | 1.5 | 0.01 | 0.003 | 0.03 | — |
| 5 | 0.15 | 1.0 | 1.5 | 0.01 | 0.003 | 0.03 | Cr:0.01 |
| 6 | 0.15 | 1.0 | 1.5 | 0.01 | 0.003 | 0.03 | Mo:0.1 |
| 7 | 0.15 | 1.0 | 1.5 | 0.01 | 0.003 | 0.03 | Nb:0.01 |
| 8 | 0.15 | 1.0 | 1.5 | 0.01 | 0.003 | 0.03 | Nb:0.01 Ti:0.02 |
| 9 | 0.15 | 1.0 | 1.5 | 0.01 | 0.003 | 0.03 | — |
| 10 | 0.03 | 1.0 | 1.5 | 0.01 | 0.003 | 0.03 | — |
| 11 | 0.15 | 2.5 | 1.5 | 0.01 | 0.003 | 0.03 | — |
| 12 | 0.15 | 1.0 | 0.5 | 0.01 | 0.003 | 0.03 | — |
| 13 | 0.15 | 1.0 | 1.5 | 0.01 | 0.003 | 0.03 | — |
| 14 | 0.15 | 1.0 | 1.5 | 0.01 | 0.003 | 0.03 | — |
| 15 | 0.15 | 1.0 | 1.5 | 0.01 | 0.003 | 0.03 | — |
| 16 | 0.15 | 1.0 | 1.5 | 0.01 | 0.003 | 0.03 | — |
| 17 | 0.15 | 1.0 | 1.5 | 0.01 | 0.003 | 0.03 | — |
| 18 | 0.15 | 1.0 | 1.5 | 0.01 | 0.003 | 0.03 | — |
| 19 | 0.15 | 1.0 | 1.5 | 0.01 | 0.003 | 0.03 | — |
| 20 | 0.15 | 1.0 | 1.5 | 0.01 | 0.003 | 0.03 | — |
| 21 | 0.15 | 1.0 | 1.5 | 0.01 | 0.003 | 0.03 | — |
| 22 | 0.15 | 1.0 | 1.5 | 0.01 | 0.003 | 0.03 | — |
| 23 | 0.15 | 1.0 | 1.5 | 0.01 | 0.003 | 0.03 | — |
| 24 | 0.15 | 1.0 | 1.5 | 0.01 | 0.003 | 0.03 | — |
| 25 | 0.15 | 1.0 | 1.5 | 0.01 | 0.003 | 0.03 | — |

表 3 — 1

| 実験 No. | 冷延の有無 | 連続焼鈍ライン (CAL) | | | | | | |
|-----------|-------|---------------|------------|-----------------------|---------------------------------------|------------|----------------|----------------|
| | | 焼鈍炉 | | | | | 焼鈍後の冷却条件 | |
| | | 露点 (°C) | 温度 (°C) | H ₂ (%) | log(H ₂ O/H ₂) | 2.5[C]-3.5 | 冷却速度 (°C/s) | 冷却後の温度 (°C) |
| 1 | なし | -10 | 900 | 3 | -1.07 | -3.125 | 50 | 250 |
| 2 | 有り | 0 | 900 | 3 | -0.39 | -3.3 | 50 | 300 |
| 3 | なし | 0 | 900 | 3 | -0.39 | -3.25 | 100 | 200 |
| 4 | 有り | 0 | 900 | 3 | -0.39 | -3.125 | 50 | 300 |
| 5 | 有り | 10 | 900 | 3 | -0.39 | -3.125 | 60 | 250 |
| 6 | 有り | -10 | 900 | 3 | -1.07 | -3.125 | 55 | 250 |
| 7 | 有り | -5 | 900 | 3 | -0.85 | -3.125 | 45 | 250 |
| 8 | 有り | 0 | 900 | 3 | -0.39 | -3.125 | 50 | 250 |
| 9 | 有り | 10 | 900 | 3 | -0.39 | -3.125 | 50 | 300 |
| 10 | 有り | 0 | 900 | 3 | -0.39 | -3.425 | 50 | 250 |
| 11 | 有り | 0 | 900 | 3 | -0.39 | -3.125 | 50 | 250 |
| 12 | 有り | 0 | 900 | 3 | -0.39 | -3.125 | 50 | 250 |
| 13 | 有り | -30 | 900 | 3 | -1.9 | -3.125 | 50 | 250 |
| 14 | 有り | -40 | 900 | 3 | -2.36 | -3.125 | 50 | 250 |
| 15 | 有り | 0 | 900 | 3 | -0.39 | -3.125 | 50 | 250 |
| 16 | 有り | 0 | 900 | 3 | -0.39 | -3.125 | 50 | 250 |
| 17 | 有り | 0 | 900 | 3 | -0.39 | -3.125 | 50 | 250 |
| 18 | 有り | 0 | 900 | 3 | -0.39 | -3.125 | 30 | 400 |
| 19 | 有り | -60 | 900 | 3 | -3.4 | -3.125 | 50 | 250 |
| 20 | 有り | 0 | 700 | 3 | -0.39 | -3.125 | 30 | 250 |
| 21 | 有り | 0 | 900 | 0.5 | 0.081 | -3.125 | 50 | 250 |
| 22 | 有り | 0 | 900 | 3 | -0.39 | -3.125 | 50 | 250 |
| 23 | 有り | 0 | 900 | 3 | -0.39 | -3.125 | 50 | 250 |
| 24 | 有り | 0 | 900 | 3 | -0.39 | -3.125 | 50 | 250 |
| 25 | 有り | 0 | 900 | 3 | -0.39 | -3.125 | 50 | 250 |

表 3 - 2

| 実験 No | 酸洗 | 連続式溶融亜鉛めっきライン (CGL) | | | | | | | 加熱合金化処理 | |
|----------|------|---------------------|---------------|---------------|-------------|-----------|-----------------|-----------------|----------------|--------------|
| | | 加熱還元炉 温度 (℃) | 加熱還元後の冷却条件 | | 溶融亜鉛めっき浴 | | | | | |
| | | | 冷却速度 (℃/s) | 冷却後の温度 (℃) | 侵入板温 (℃) | 浴温 (℃) | Al濃度 (mass%) | 通板速度 (m/min) | 加熱合金化 処理の有無 | 合金化温度 (℃) |
| 1 | 0.5 | 775 | 20 | 500 | 460 | 460 | 0.13 | 100 | 有り | 500 |
| 2 | 0.5 | 775 | 20 | 500 | 470 | 460 | 0.13 | 80 | 有り | 500 |
| 3 | 0.5 | 775 | 20 | 500 | 460 | 460 | 0.13 | 120 | なし | — |
| 4 | 0.5 | 775 | 20 | 500 | 460 | 460 | 0.13 | 100 | 有り | 500 |
| 5 | 0.5 | 775 | 20 | 500 | 460 | 460 | 0.13 | 100 | 有り | 500 |
| 6 | 0.5 | 775 | 20 | 500 | 460 | 460 | 0.13 | 100 | 有り | 500 |
| 7 | 0.5 | 775 | 20 | 500 | 460 | 460 | 0.13 | 100 | 有り | 500 |
| 8 | 0.5 | 775 | 20 | 500 | 460 | 460 | 0.13 | 100 | 有り | 500 |
| 9 | 0.5 | 775 | 20 | 500 | 460 | 460 | 0.13 | 100 | 有り | 500 |
| 10 | 0.5 | 775 | 20 | 500 | 460 | 460 | 0.13 | 100 | 有り | 500 |
| 11 | 0.5 | 775 | 20 | 500 | 460 | 460 | 0.13 | 100 | 有り | 500 |
| 12 | 0.5 | 775 | 20 | 500 | 460 | 460 | 0.13 | 100 | 有り | 500 |
| 13 | 0.5 | 775 | 20 | 500 | 460 | 460 | 0.13 | 100 | 有り | 500 |
| 14 | 0.5 | 775 | 20 | 500 | 460 | 460 | 0.13 | 100 | 有り | 500 |
| 15 | 0.5 | 775 | 1 | 500 | 460 | 460 | 0.13 | 100 | 有り | 600 |
| 16 | 0.5 | 775 | 20 | 500 | 460 | 460 | 0.13 | 100 | 有り | 560 |
| 17 | 0.5 | 775 | 20 | 500 | 460 | 460 | 0.13 | 100 | 有り | 500 |
| 18 | 0.5 | 775 | 20 | 500 | 460 | 460 | 0.13 | 100 | 有り | 500 |
| 19 | 0.5 | 775 | 20 | 500 | 460 | 460 | 0.13 | 100 | 有り | 500 |
| 20 | 0.5 | 775 | 20 | 500 | 460 | 460 | 0.13 | 100 | 有り | 560 |
| 21 | 0.5 | 775 | 20 | 500 | 460 | 460 | 0.13 | 100 | 有り | 500 |
| 22 | 0.04 | 775 | 20 | 500 | 460 | 460 | 0.13 | 100 | 有り | 500 |
| 23 | 6.0 | 775 | 20 | 500 | 460 | 460 | 0.13 | 100 | 有り | 500 |
| 24 | 0.5 | 600 | 20 | 500 | 460 | 460 | 0.13 | 100 | 有り | 500 |
| 25 | 0.5 | 900 | 20 | 500 | 460 | 460 | 0.13 | 100 | 有り | 500 |

(備考) *: Fe換算値

表 4

| 実験 No | めっき層直 下のC濃度 *(mass%) | フェライト相の分率 (%) | 残部組織 | 酸化物生成量 ** (mass-ppm) | めっき層中の Fe含有量 *** (mass%) | 機械的性 質の評価 | めっき密着 性の評価 | 備考 |
|----------|----------------------------|------------------|-----------------|----------------------------|--------------------------------|--------------|---------------|-----|
| 1 | 0.01 | 60 | フェライト+残留オーステナイト | 50 | 10.1 | 良好 | 2 | 発明例 |
| 2 | 0.005 | 60 | フェライト+残留オーステナイト | 50 | 10.3 | 良好 | 2 | 発明例 |
| 3 | 0.005 | 80 | フェライト+残留オーステナイト | 50 | 1.09 | 良好 | 1 | 発明例 |
| 4 | 0.005 | 60 | フェライト+残留オーステナイト | 50 | 9.5 | 良好 | 2 | 発明例 |
| 5 | 0.002 | 75 | フェライト+残留オーステナイト | 50 | 10.3 | 良好 | 2 | 発明例 |
| 6 | 0.01 | 65 | フェライト+残留オーステナイト | 50 | 11.5 | 良好 | 2 | 発明例 |
| 7 | 0.008 | 55 | フェライト+残留オーステナイト | 50 | 11.0 | 良好 | 2 | 発明例 |
| 8 | 0.005 | 60 | フェライト+残留オーステナイト | 50 | 8.9 | 良好 | 2 | 発明例 |
| 9 | 0.002 | 60 | フェライト+残留オーステナイト | 50 | 9.9 | 良好 | 1 | 発明例 |
| 10 | 0.005 | 60 | フェライト+残留オーステナイト | 50 | 9.9 | 不良 | 1 | 比較例 |
| 11 | 0.005 | 60 | フェライト+残留オーステナイト | 50 | 10.5 | 良好 | 5 | 比較例 |
| 12 | 0.005 | 60 | フェライト+残留オーステナイト | 50 | 10.3 | 不良 | 1 | 比較例 |
| 13 | 0.05 | 60 | フェライト+残留オーステナイト | 50 | 11.1 | 良好 | 5 | 比較例 |
| 14 | 0.1 | 60 | フェライト+残留オーステナイト | 50 | 9.4 | 良好 | 5 | 比較例 |
| 15 | 0.005 | 60 | フェライト+バライト | 50 | 9.8 | 不良 | 1 | 比較例 |
| 16 | 0.005 | 60 | フェライト+バライト | 50 | 10.1 | 不良 | 1 | 比較例 |
| 17 | 0.005 | 60 | フェライト+残留オーステナイト | 50 | 13.5 | 良好 | 5 | 比較例 |
| 18 | 0.005 | 35 | フェライト+残留オーステナイト | 50 | 10.6 | 不良 | 1 | 比較例 |
| 19 | 0.1 | 60 | フェライト+残留オーステナイト | 0.5 | 10.4 | 良好 | 5 | 比較例 |
| 20 | 0.05 | 35 | フェライト+バライト | 0.5 | 10.2 | 不良 | 5 | 比較例 |
| 21 | 0.005 | 60 | フェライト+残留オーステナイト | 50 | 10.4 | 良好 | 5 | 比較例 |
| 22 | 0.005 | 60 | フェライト+残留オーステナイト | 50 | 10.9 | 良好 | 5 | 比較例 |
| 23 | 0.14 | 60 | フェライト+残留オーステナイト | 0.5 | 9.5 | 良好 | 5 | 比較例 |
| 24 | 0.005 | 60 | フェライト+残留オーステナイト | 50 | 9.4 | 良好 | 5 | 比較例 |
| 25 | 0.005 | 60 | フェライト+残留オーステナイト | 50 | 9.8 | 良好 | 5 | 比較例 |

備考) *: めっき層直下の地鉄表層部のC濃度

**: 地鉄表層部における酸化物生成量の酸素量換算値

***: 加熱合金化処理の溶融亜鉛めっき鋼板については、加熱合金化処理後のめっき層中のFe含有量を示す。

産業上の利用可能性

本発明によれば、強度－延性バランスとめっき密着性が共に優れた熔融亜鉛めっき鋼板を得ることができる。

さらに、本発明の熔融亜鉛めっき鋼板を適用することによって、自動車の軽量化、低燃費化が可能となり、ひいては地球環境の改善にも大きく貢献できる。

請 求 の 範 囲

1. 熔融亜鉛めっき鋼板の地鉄平均組成で、

C : 0.05～0.25mass%、

Si : 2.0mass%以下、

Mn : 1.0～2.5 mass% および

Al : 0.005～0.10mass%

を含有する組成になり、めっき層直下の地鉄表層部のC濃度が0.02mass%以下で、しかも地鉄組織が、焼戻しマルテンサイト相と微細マルテンサイト相を併せて50%以上の分率でマルテンサイト相を含み、残部はフェライト相および残留オーステナイト相からなることを特徴とする、強度－延性バランスとめっき密着性に優れた熔融亜鉛めっき鋼板。

2. 請求項1において、前記めっき層直下の地鉄表層部で、C濃度が0.02mass%以下の領域の結晶粒界および結晶粒内の少なくとも一方に、Si酸化物、Mn酸化物、Fe酸化物またはこれらの複合酸化物、あるいはこれらの酸化物のうちから選ばれた少なくとも1種を含む酸化物が存在し、しかも地鉄表層部における酸化物生成量が酸素量に換算して1～200mass-ppmであることを特徴とする、強度－延性バランスとめっき密着性に優れた熔融亜鉛めっき鋼板。

3. 請求項1または2において、めっき層中のFe含有量が8～12mass%であることを特徴とする、強度－延性バランスとめっき密着性に優れた熔融亜鉛めっき鋼板。

4. 鋼板平均組成で、

C : 0.05~0.25mass%、

Si : 2.0mass%以下、

Mn : 1.0~2.5 mass% および

Al : 0.005~0.10mass%

を含有する組成になる熱延鋼板または冷延鋼板を、下記式を満足する雰囲気中で 800~1000℃の温度に加熱した後、冷却し、酸洗減量がFe換算で0.05~5 g/m²となる条件で鋼板表面を酸洗し、次いで連続式熔融亜鉛めっきラインにおいて再度鋼板を 700~850℃の温度に加熱した後、熔融亜鉛めっき処理を施すことを特徴とする、強度-延性バランスとめっき密着性に優れた熔融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

記

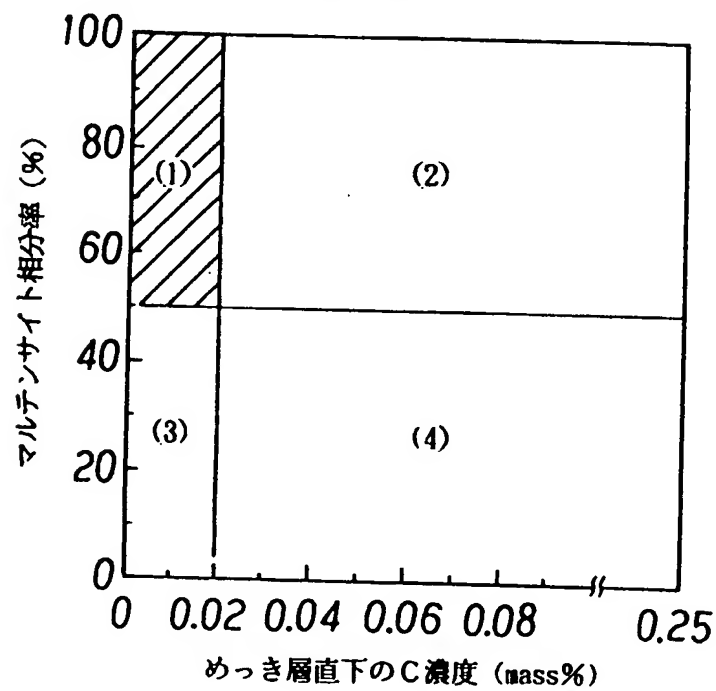
$$\log(H_2O/H_2) \geq 2.5 [C] - 3.5$$

ここで、 H_2O/H_2 : 雰囲気中の水分と水素ガスの分圧比、 $[C]$: 鋼中C量 (mass%) を示す。

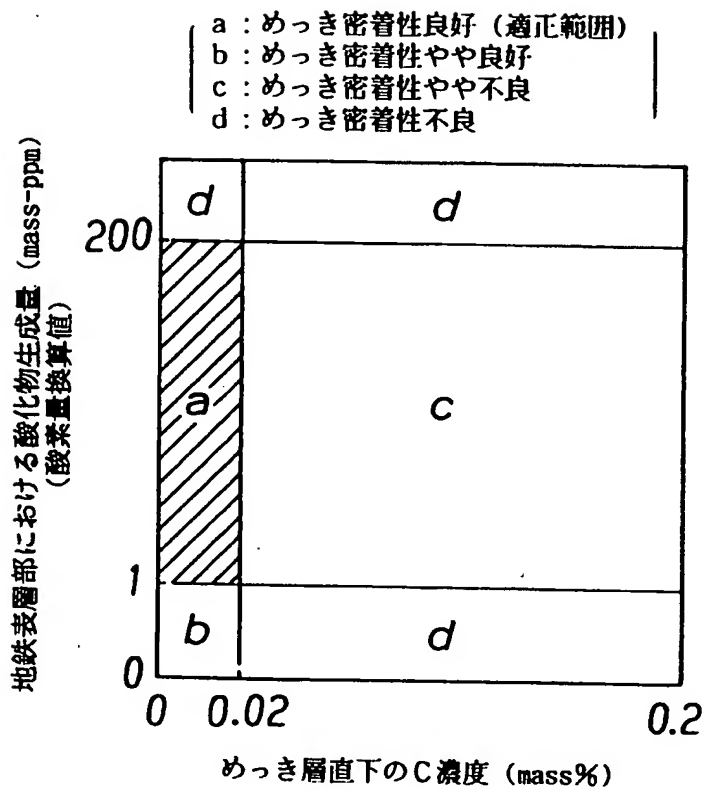
5. 請求項4において、前記した熔融亜鉛めっき処理後、450 ~550℃の温度で合金化処理を施すことを特徴とする、強度-延性バランスとめっき密着性に優れた熔融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【図1】

- (1): めっき密着性良好、強度-延性バランス良好 (適正範囲)
(2): めっき密着性不良、強度-延性バランス良好
(3): めっき密着性良好、強度-延性バランス不良
(4): めっき密着性不良、強度-延性バランス不良



【図 2】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07836

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C22C38/00, 38/06, C21D9/46 | | |
|---|---|--|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C22C38/00-60, C21D9/46-48 | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001 | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| P, X | JP, 2000-290730, A (Kawasaki Steel Corporation), 17 October, 2000 (17.10.00), Claims (Family: none) | 1-5 |
| A | JP, 9-176815, A (Kawasaki Steel Corporation), 08 July, 1997 (08.07.97) (Family: none) | 1-5 |
| A | US, 5156690, A (Nippon Steel Corporation), 20 October, 1992 (20.10.92) & JP, 3-226520, A | 1-5 |
| A | JP, 6-330181, A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 29 November, 1994 (29.11.94) (Family: none) | 1-5 |
| A | JP, 2-290955, A (Kobe Steel, Ltd.), 30 November, 1990 (30.11.90) (Family: none) | 1-5 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 02 February, 2001 (02.02.01) | | Date of mailing of the international search report 13 February, 2001 (13.02.01) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office | | Authorized officer |
| Facsimile No. | | Telephone No. |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C38/00, 38/06, C21D9/46

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C38/00-60, C21D9/46-48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| P, X | JP, 2000-290730, A (川崎製鉄株式会社), 17. 10月. 2000 (17. 10. 00), 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-5 |
| A | JP, 9-176815, A (川崎製鉄株式会社), 8. 7月. 1997 (08. 07. 97) (ファミリーなし) | 1-5 |
| A | US, 5156690, A (Nippon Steel Corporation), 20. 10月. 1992 (20. 10. 92) & JP, 3-226520, A | 1-5 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 02. 01

国際調査報告の発送日

13.02.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 武

4K

9731

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | JP, 6-330181, A (日新製鋼株式会社), 29. 11月. 1994 (29. 11. 94) (ファミリーなし) | 1-5 |
| A | JP, 2-290955, A (株式会社神戸製鋼所), 30. 11月. 1990 (30. 11. 90) (ファミリーなし) | 1-5 |